

Николенко Любовь Михайловна

**Сборка органических и гибридных наноструктур в
обратных микроэмульсиях.**

02.00.04 – физическая химия



АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Бричкин Сергей Борисович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
член-корреспондент РАН, профессор
Чибисов Александр Константинович,
Центр Фотохимии РАН, г. Москва

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000644238

доктор химических наук
Татиколов Александр Сергеевич,
Институт биохимической физики им. Н.М.
Эмануэля РАН, г. Москва

Ведущая организация: Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Защита состоится 2 декабря 2009 г. в 10-30 часов на
заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем
химической физики РАН по адресу: 142432 г. Черноголовка Московской
области, Ногинского района, проспект Академика Семенова, д. 1, корпус
общего назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем
химической физики РАН.

Автореферат разослан 30 октября 2009 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.082.02

Доктор химических наук

Т.С. Джабиев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Процесс контролируемой сборки молекул неорганических и органических соединений в наноразмерные архитектуры определенного размера, состава и строения лежит в основе создания различных наноматериалов. К настоящему времени разработано большое количество методик получения наноразмерных частиц. Одним из широко распространенных химических методов получения наночастиц является синтез с использованием растворов обратных мицелл (ОМ). Водные пулы ОМ, ограниченные молекулами поверхностно-активных веществ, являются по сути «нанореакторами», идеально соответствующими задаче получения наноразмерных частиц. Изменяя размер водных пулов, можно контролировать размер синтезируемых частиц. Проведение химической реакции в водных пулах позволяет получать нанокристаллы (НК) самых различных соединений, в числе которых полупроводники, металлы, оксиды. Данные о сборке органических наноразмерных структур в растворах ОМ в литературе практически отсутствуют. Среди многообразия органических соединений альтернативу неорганическим полупроводникам для электроники и фотоники могут представлять органические узкозонные полупроводники – J-агрегаты (J_{ag}) красителей. J_{ag} являются высокоупорядоченными структурами, молекулы красителей в которых упакованы плоскость к плоскости определенным образом. Спектральные свойства J_{ag} могут зависеть от размера, что обуславливает важность контроля их размера.

J_{ag} , подобно светособирающим фотосинтетическим комплексам растений, обладают высокими коэффициентами экстинкции, а оптическое возбуждение в них может распространяться на большое количество молекул в виде экситона, что и делает их перспективными компонентами гибридных органо-неорганических наноструктур в роли светособирающих антенн. Широкое исследование подобных структур в настоящее время связано с возможностью осуществления в них фотоиндуцированного разделения зарядов для фоторазложения воды, преобразования энергии солнечного излучения в электрическую.

Литературные данные о получении органических нанокристаллов – J_{ag} в растворах ОМ представлены всего несколькими работами. При этом вопрос о механизме формирования частиц в указанных работах не обсуждается вовсе. Также немногочисленны работы по использованию ОМ для сборки гибридных органо-неорганических наноструктур. Нет данных о принципах формирования гибридных структур в мицеллярном растворе, что, несомненно, важно для управления этим процессом.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Цель работы заключалась в исследовании процессов формирования органических и гибридных наноструктур в растворах ОМ. Были сформулированы следующие задачи:

- получение наноразмерных J_{ag} карбоцианиновых красителей и исследование закономерностей их формирования в растворах ОМ различного размера,
- сборка в растворах ОМ гибридных наноструктур (ГНС) из органического компонента и полупроводникового НК различного состава, установление принципов управления их сборкой.

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Впервые обнаружено, что формирование J_{ag} красителя пиридиниевая соль 3,3'-ди-(гамма-сульфопропил)-4,5,4',5'-дibenзо-9-этилтиакарбоцианин бетаина (DEC) в тройной системе бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (АОТ)/вода/гексан происходит до установления термодинамически равновесного состояния микроэмульсии, то есть, J_{ag} формируются не за счет процесса последовательной агрегации, контролируемой межмицеллярным обменом. На основании проведенных исследований предложен новый механизм, названный «мицеллярным ситом», объясняющий образование J_{ag} в мицеллярном растворе и их поведение во времени. Суть этого механизма состоит в том, что ОМ в процессе своего формирования отбирают из водной среды J_{ag} , размер которых меньше размера водного пула мицеллы.

2. Впервые показана возможность использования растворов ОМ АОТ/вода/гексан для сборки ГНС состава «НК AgI/J_{ag} » за счет адсорбции красителя на поверхности НК. Главным фактором, управляющим сборкой ГНС состава AgI/J_{ag} , является избыток ионов, в котором синтезируются НК, что свидетельствует о важной роли кристаллической решетки НК.

3. Впервые растворы ОМ использованы для получения ГНС состава «мономер DEC/НК Ag_2S », « J_{ag} DEC/НК CuI», « J_{ag} DEC/НК PbI_2 ».

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Полученные данные вносят существенный вклад в понимание процессов формирования и поведения J_{ag} в растворах ОМ. Результаты работы показывают, что растворы ОМ обеспечивают получение наноразмерных J_{ag} в заданном диапазоне размеров. Закономерности, установленные при выяснении механизма формирования J_{ag} DEC в растворах ОМ могут быть полезны при получении J_{ag} других цианиновых красителей. J_{ag} , адсорбированный на поверхности НК, стабилизирует его размер, позволяя выделять ГНС из мицеллярного раствора для дальнейшего применения. В ГНС происходит фотоиндуцированный перенос электрона от J_{ag} на НК, поэтому такие структуры могут быть элементами устройств, для которых необходимо разделение зарядов, либо могут быть использованы для систем регистрации информации.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД

Постановка и проведение большинства экспериментов, составляющих основу диссертации, обработка полученных данных, написание научных публикаций осуществлялись автором лично или при его непосредственном участии. Все образцы для исследований были получены автором лично, за исключением НК CdSe, которые были синтезированы Гаком В.Ю. (ИПХФ РАН). Часть экспериментов по получению J-агрегатов в ОМ малого размера ($W=2-6$) была проведена Иванчихиной А.В. (ИПХФ РАН). Измерения времен жизни флуоресценции J_{ag} в растворах при комнатной температуре проведены совместно с Гаком В.Ю. Желатиновые слои, содержащие ГНС, были получены Николаевой Т.М. (ИПХФ РАН). Электронно-микроскопические исследования проводились в ИФТТ РАН (лаборатория Аронина А.С.) Обсуждение и интерпретация экспериментальных результатов проводились совместно с научным руководителем и Разумовым В.Ф.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Материалы диссертации докладывались на семинарах отдела нанофотоники Института проблем химической физики РАН и Центра Фотохимии, а также на 6 российских и 3 международных конференциях:

- XXIV Всероссийская школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетике («Березки», Моск. обл. 2006 г.),
- XVIII Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2006 г.),
- XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2007 г.),
- Симпозиум «Нанофотоника» (Черноголовка, 2007 г.),
- XIX Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2007 г.),
- XX Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2008 г.),
- Международная летняя школа «Супрамолекулярные системы в химии и биологии» (Россия, Туапсе, 2008 г.),
- Международный форум по нанотехнологиям (Москва, 2008 г.),
- Международная конференция «Органическая нанофотоника» (Санкт-Петербург, 2009 г.).

В 2009 г. материалы были представлены на ежегодном конкурсе молодых ученых им. С.М. Батурина (ИПХФ РАН).

ПУБЛИКАЦИИ

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 13 тезисов докладов конференций, список которых приведен в конце автореферата.

ОБЪЕМ И СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (главы 3 и 4), выводов, списка публикаций, списка цитируемой литературы, содержащего 161 наименование, приложения и списка сокращений. Работа изложена на 115 страницах, содержит 35 рисунков, 4 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** к диссертации обоснована актуальность работы, ее научная новизна, сформулированы цели и задачи диссертации.

Глава 1. Литературный обзор

В первой части главы 1 (литературного обзора) излагаются общие сведения о поверхностно-активных веществах (ПАВ), прямых и обратных мицеллах, а также об использовании ОМ в качестве «нанореакторов» для синтеза НК.

Вторая часть литературного обзора посвящена самосборке цианиновых красителей, в частности J-агрегированному состоянию красителей. Описаны строение J_{ag} , их спектрально-флуоресцентные свойства (в том числе динамические характеристики). Кратко рассматриваются подходы для объяснения свойств J_{ag} (узкая полоса, батохромный сдвиг, высокая сила осциллятора). Рассмотрены зависимости фотофизических свойств J_{ag} от их размера.

При обсуждении факторов, влияющих на агрегацию красителей, особое внимание уделено роли ПАВ. В гомогенных растворах до критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ПАВ может способствовать агрегации, тогда как при превышении ККМ в большинстве случаев происходит дезагрегация. Как показано в обзоре, в растворах ОМ красители обычно присутствуют в мономерной форме, при этом приводятся данные о локализации красителя, его спектрально-флуоресцентных свойствах в мицеллярной системе, а также обсуждается влияние величины $W=H_2O/ПАВ$, с которой линейно связан диаметр водного пула ОМ. В обзоре проанализированы немногочисленные данные по J-агрегированным формам красителей в растворах ОМ,

Заключительная часть первой главы посвящена ГНС, состоящим из органических красителей (главным образом в мономерной форме) и неорганических НК. Описано использование подобных структур для разделения зарядов. Рассмотрены данные о способах формирования ГНС, в том числе с использованием растворов ОМ. На основании литературного обзора определены цель и задачи диссертационной работы.

Глава 2. Методика эксперимента

В данной главе описаны использованные в работе материалы, их очистка, методики приготовления образцов, а также методы исследования, применяемые в работе.

Глава 3. Сборка J_{ag} в тройной системе АОТ/вода/гексан

В данной главе изложены основные результаты исследования формирования и поведения J_{ag} в растворах ОМ.

3.1. Спектральное поведение красителя DEC. В растворах ОМ DEC в растворах ОМ АОТ/вода/гексан присутствует в форме *транс*-мономера (M , $\lambda_{max}=605$ нм) и J_{ag} ($\lambda_{max}=654\div662$ нм) (Рис. 1). Величина W существенно влияет на спектральное поведение красителя в

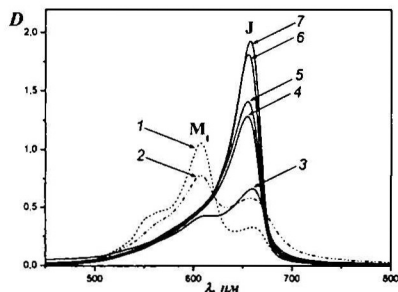


Рис. 1. Спектры поглощения мицеллярного раствора красителя $C=1 \cdot 10^{-3}$ М сразу после приготовления: $W=2$ (1), 4 (2), 10 (3), 16 (4), 20 (5), 30 (6), 48 (7). Спектры 1 и 2 умножены на коэффициент 1.5 для наглядности.

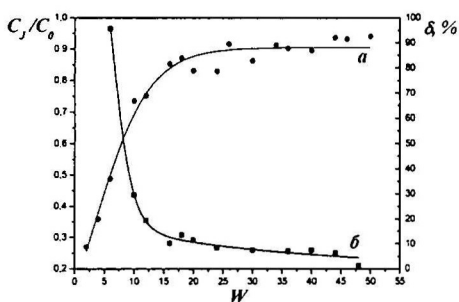


Рис. 2. Зависимость от величины W : отношения C_J/C_0 для раствора ОМ красителя сразу после приготовления (а), относительное изменение интенсивности J-полосы (б) в спектрах поглощения мицеллярного раствора через час после приготовления (б).

растворах ОМ. Во-первых, от величины W зависит соотношение между мономерной и J-агрегированной формами DEC (Рис.1). Зависимость отношения концентрации молекул красителя в форме J_{ag} (C_J), к общей концентрации красителя (C_0) от W (рис. 2, кривая а) показывает, что доля молекул в J-форме резко увеличивается при изменении W в пределах от 2 до 16 и при $W > 20$ достигает предельного значения, близкого к единице.

Во-вторых, величина W существенно влияет на кинетику спектров поглощения мицеллярных растворов DEC. Для $W=10$ (Рис. 3а) наблюдается заметное падение оптической плотности в полосе J_{ag} . Через сутки на дне кюветы наблюдается осадок, при встряхивании которого спектр красителя восстанавливается до исходного состояния. Наблюдаемые спектральные изменения обусловлены не переходом J_{ag} в форму мономера, а исключительно их оседанием. С увеличением W (рис. 3б) оптическая плотность в J-полосе уменьшается со временем в значительно меньшей степени. При этом, чем больше величина W , тем меньше количество оседающих агрегатов (Рис. 2, кривая б).

3.2. Локализация различных форм красителя в тройной системе АОТ/вода/гексан. Очевидно, что если J_{ag} находятся в водных пулах ОМ, то их размер не превышает размера мицелл и, следовательно, они не могут заметно осесть в гравитационном поле. Таким образом, оседающие агрегаты находятся не в пулах мицелл, а в органической фазе мицеллярного раствора, где могут неограниченно укрупняться. Была произведена оценка линейного размера (l) J_{ag} DEC для двух структурных типов J_{ag} , исходя из размеров молекулы DEC $1,8 \times 0,9 \times 0,4$ нм³, средних величин для угла сдвига и расстояния между мономерами 25° и 0,5 нм, соответственно [1] (табл. 1).

¹ Выбраны размеры транс-мономера, поскольку данная конформация DEC является более планарной, и, следовательно, благоприятной для агрегации

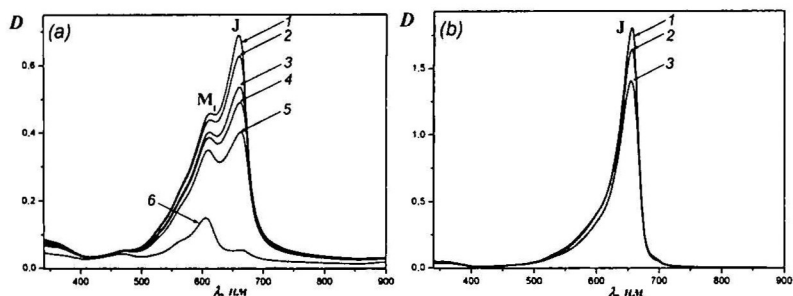


Рис. 3. Спектры поглощения мицеллярных растворов красителя ($C=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л): (а) $W=10$, после приготовления (1), через 10 мин (2), через 30 мин (3), через 60 мин (4), через 120 мин (5), через 24 часа (6); (б) $W=30$, после приготовления (1), через 120 мин (2), через 24 часа (3).

Таблица 1 Линейные размеры (l) J_{ag} , состоящих из N мономеров.

N	l, нм ^a	l, нм ^b
2	3.7	4.1
3	5.7	4.1
4	7.6	6
5	9.5	6.4

^a структура «лестница»

^b структура «кирпичная кладка»

Сравнение линейных размеров J_{ag} (табл. 1) и размеров водных пулов ОМ (табл. 2) позволяет сделать вывод, что даже минимального размера J_{ag} ($N=3, 4$; $l = 4,1 \div 7,6$ нм) физически не способны поместиться в водных пулах мицелл с $W < 16$. Превышение размера J_{ag} над размером водного пула и приводит к локализации агрегатов в органической фазе, и впоследствии к их оседанию.

Таким образом, в мицеллах малого размера ($W < 16$) J_{ag} локализованы вне водных пулов ОМ. При увеличении размера пула (W от 16 до 50) все большее количество агрегатов оказывается в мицеллах. Граничное значение $W \approx 16$ соответствует размеру водного пула, соизмеримому с минимальным размером J_{ag} .

Таблица 2: Характеристики мицеллярных растворов с различными W

W	2	4	10	12	16	20	30	40	44	50
d, нм	1.9	2.6	4.7	5.4	6.8	8.2	11.7	15.2	16.6	18.7
[AOT], М	0.39	0.196	0.078	0.065	0.049	0.039	0.026	0.020	0.018	0.016
$N_{AOT} 10^{19}$	72	36	14	12	8.9	7.2	4.8	3.6	3.3	2.9
N_d	0.001	0.004	0.029	0.045	0.093	0.167	0.505	1.129	1.479	2.129

3.3. Механизм формирования мицеллярного раствора с красителем

При приготовлении мицеллярных растворов к малому объему водного раствора красителя (0,043 мл) при температуре 65-70°C, добавляется 3 мл раствора АОТ в гексане при комнатной температуре. При этом смесь мгновенно меняет свой цвет и приобретает голубую окраску, характерную для J_{ag} . Это происходит еще до образования стабильной прозрачной

микроэмульсии. Вероятно, быстрое образование J_{ag} красителя происходит в водной фазе еще до начала формирования мицеллярной структуры.

Величина C_j/C_0 различна для растворов с различной величиной W . Это означает, что после формирования J_{ag} происходит их частичный переход в форму *транс*-мономера, причем доля J_{ag} , перешедших в мономер уменьшается с увеличением W , то есть с уменьшением количества АОТ. Такая зависимость состояния красителя от концентрации ПАВ в растворах ОМ подобна зависимости, наблюдаемой в гомогенных растворах. Поэтому мы полагаем, что именно АОТ вызывает дезагрегацию. Наряду с концентрированием на границе раздела вода/гексан молекулы АОТ также могут проникать в водную макрофазу. Для системы DEC/АОТ в воде [2] дезагрегация красителя наблюдается при концентрации $[АОТ] > 5 \cdot 10^{-3}$ М, близкой к величине ККМ АОТ [3; 4]. Чтобы достичь концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ М, в водной фазе должно оказаться $1.3 \cdot 10^{17}$ молекул АОТ, что составляет 0,45 % для $W=50$ и 0,018 % для $W=2$ от общего количества молекул ПАВ, внесенных в систему вместе с гексаном (табл. 1). При малых значениях W количества молекул АОТ, проникающих в воду, вероятно, достаточно для дезагрегации красителя. Для больших мицелл дезагрегации не наблюдается (соотношение C_j/C_0 оказывается равным единице), вероятно из-за недостаточной концентрации АОТ. Процесс дезагрегации происходит только на этапе формирования микроэмульсии, когда водный раствор можно рассматривать не как нанодисперсную фазу, а как макрофазу, находящуюся в контакте с гексаном, содержащим АОТ. Дезагрегирующее действие АОТ прекращается по мере того, как он встраивается в мицеллярные оболочки, формируя стабильную микроэмульсию заданного размера.

Поскольку основные процессы в системе происходят за короткий промежуток времени после смешения всех компонентов, для проверки наших предположений мы использовали спектрометр "OceanOptics HR-2000", регистрирующий спектры поглощения с временным разрешением до 3 мс (Рис. 4). Начиная с самых ранних стадий

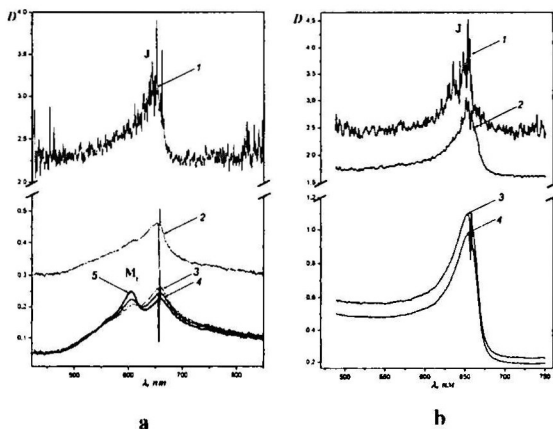


Рис. 4. Спектры поглощения мицеллярного раствора красителя ($C_{кр} = 1 \cdot 10^{-3}$ М): (а) $W=8$, через 240 мс (1), 15,6 сек (2), 24 сек (3), 110 сек (4), 300 сек (5) после смешения компонентов; (б) $W=50$, через 240 мс (1), через 24 сек (2), через 110 сек (3), через 300 сек (4) после смешения компонентов. Образец не встряхивался, равновесие устанавливалось за счет диффузии.

(сотни миллисекунд после смешения), краситель в растворе ОМ с $W=8$ и $W=50$ находится в форме J_{ag} (Рис.4а), при этом мицеллярная структура еще не сформировалась (присутствует сильное светорассеяние). При $W=8$, примерно к 300 сек заметная доля J_{ag} переходит в форму *транс*-мономера. Для мицеллярного раствора с $W=50$ (Рис 4б) дезагрегации в процессе формирования микроэмульсии не происходит. Приведенные данные являются подтверждением сделанных предположений.

3.4. Тройная система АОТ/вода/гексан как «мицеллярное сито»

Введение красителя в мицеллярный раствор через водную фазу (даже при повышенной температуре) не позволяет реализовать ситуацию, при которой краситель изначально распределяется по мицеллам в виде мономера, а J -агрегат формируется постепенно за счет межмицеллярного обмена, как это происходит, например, при формировании в ОМ J_{ag} порфиринового красителя [5]. В случае цианинового красителя ОМ не являются т.н. «нанореакторами», в которых происходит образование частиц. J_{ag} , сформировавшиеся в водной макрофазе и имеющие некоторое распределение по размерам, оказываются в водных пулах в ходе формирования мицеллярной системы, что объясняет зависимость места локализации J_{ag} от размера водного пула. ОМ могут захватывать внутрь пулов только те агрегаты, размер которых меньше чем d .

Раствор ОМ в данном случае играет роль «сита», которое отсеивает J_{ag} , размер которых превышает размер пор сита (d). Для $W=16$ внутри ОМ (во взвешенном состоянии) оказываются только J_{ag} минимального размера (≈ 5 -6 нм), агрегаты большего размера выпадают в осадок. ОМ при $W=30$ отбирают агрегаты в диапазоне размеров $6 \div 11$ нм. Мицеллы с $W=50$ стабилизируют практически все агрегаты, образовавшиеся при формировании мицеллярного раствора (рис. 5).

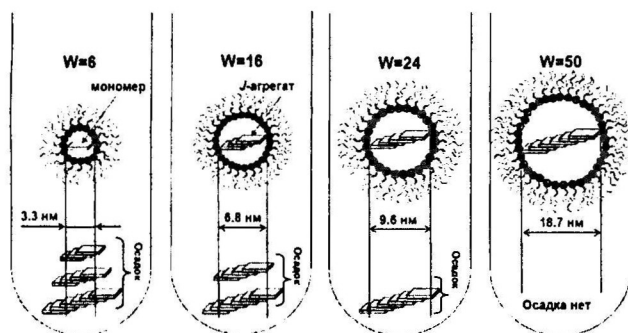


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая эффект «мицеллярного сита»

Продемонстрировать эффект мицеллярного сита позволяет «сжатие ОМ», которое проводится добавлением к мицеллярному раствору, содержащему J_{ag} ($W=40$) раствора пустых ОМ меньшего размера ($W=4.5, 10, 16, 40$). В результате изменения концентрации ПАВ система перестраивается

к новому размеру ОМ. Показано, что при «сжатии» мицелл с $W=40$ до $W=8$, 16, 23 J_{ag} , изначально локализованные в пулах ОМ, вытесняются в органическую фазу. При этом, чем меньше размер результирующих мицелл, тем большая доля J_{ag} вытесняется в органическую фазу. При разбавлении мицеллярного раствора красителя с $W=40$ таким же раствором «пустых» мицелл J -агрегаты остаются в пулах без изменения.

Литературные данные относительно J -агрегации в ОМ довольно противоречивы: с одной стороны формирование агрегатов красителя в ОМ невозможно, если водный пул ОМ содержит не более одной молекулы красителя [6; 7], с другой – формирование J_{ag} в ОМ [8] наблюдалось при среднем количестве молекул красителя на мицеллу (N_d) много меньшем единицы. Мы показали, что J_{ag} присутствуют в системе и при $N_d=0.001$ ($W=2$), и при $N_d=2$ ($W=50$) (табл. 2). Предложенный нами механизм меняет представления о формировании J_{ag} в растворах ОМ, разрешая, таким образом, упомянутые противоречия. Очевидно, что обсуждение возможности формирования J_{ag} в растворах ОМ в терминах N_d не имеет смысла, поскольку J_{ag} не собираются по мономерам в ОМ, а распределяются по водным пулам уже после формирования самих J_{ag} . Имеет значение размер, которого достигнет J_{ag} в водной макрофазе до формирования стабильной микроэмульсии. Состояние и локализация красителя в мицеллярном растворе будет зависеть от состояния красителя в исходном водном растворе, а, следовательно, от его температуры, концентрации, длительности хранения.

3.5. Флуоресценция J -агрегатов в растворах обратных мицелл. Время-разрешенные измерения

Пикосекундная динамика флуоресценции J -агрегированного состояния DEC была изучена методом время-разрешенной люминесцентной спектроскопии. Из кинетических кривых затухания флуоресценции было определено $\langle\tau\rangle$ – время жизни флуоресценции J_{ag} , усредненное по серии измерений на нескольких длинах волн. Наблюдалось заметное уменьшение $\langle\tau\rangle$ в диапазоне от 1,2 до 0,5 нс с ростом величины W . Данный характер зависимости может быть обусловлен различной локализацией J_{ag} при изменении размера водного пула.

Глава 4. Гибридные наноструктуры состава «НК полупроводника/цианиновый краситель» в обратных мицеллах

4.1. Гибридные наноструктуры состава «НК AgI/ J -агрегат красителя»

Синтез. Исходными компонентами для получения ГНС состава «НК AgI/ J_{ag} красителя» были НК AgI, синтезированные в ОМ при $W=6$, и J_{ag} красителя в ОМ при $W=26$ (рис. 6). Для получения ГНС к мицеллярному раствору с НК AgI через 45 мин после его приготовления добавляли свежеприготовленный мицеллярный раствор DEC в пропорции 1:1. В спектрах поглощения смеси наблюдается постепенное появление двух новых полос с $\lambda_{max}=673$ и $\lambda_{max}=695$ нм, принадлежащие J_{ag} , адсорбированным на НК (рис. 7).

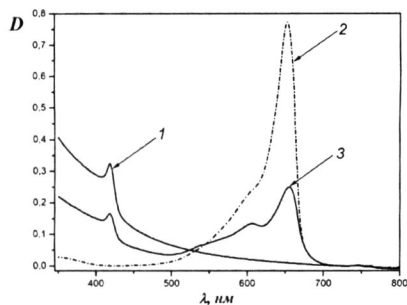


Рис. 6. Спектры поглощения растворов ОМ: (1) с НК AgI ($W=6$, избыток иода) (2) через 45 мин после приготовления, (2) с красителем ($W=26$, $C_{кр}=2,5 \cdot 10^{-4}$ M, (3) – их смеси сразу после смешения.

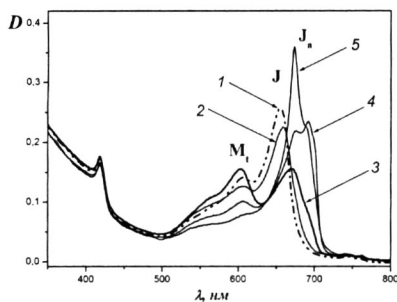
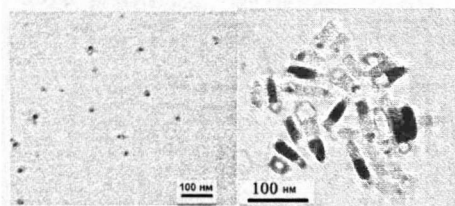


Рис. 7. Спектры поглощения смеси растворов ОМ сразу после смешения (1), через 5 мин (2), через 1 час (3), через 17 часов (4), через 14 суток (5).

Центрифугирование раствора (2 ч., 3000 мин^{-1}) позволяет полностью осадить НК с адсорбированным J_{ag} , в растворе остается лишь мономер **DEC**. Диспергированный в гексане осадок практически идентичен спектру мицеллярного раствора перед центрифугированием.

Дополнительным доказательством адсорбции J_{ag} на поверхности НК служит тот факт, что поглощение НК AgI в составе ГНС не меняется во времени. Это означает, что, адсорбируясь на НК, J_{ag} эффективно стабилизирует размер НК, подобно специальным стабилизаторам (тиолам). Таким образом, ГНС стабильны, что позволяет диспергировать их в растворителе после удаления компонентов мицеллярного раствора. Показано, что в качестве растворителя можно использовать гексан и воду, при переходе в которые ГНС остаются неизменными, а в этаноле ГНС разрушаются.



(a)

(b)

Рис. 8. Микрофотографии ГНС, выделенных из мицеллярного раствора

На рис. 8а представлена микрофотография отмытых от ПАВ ГНС, синтезированных в ОМ при описанных условиях эксперимента. Средний размер частиц 11 нм. При длительном хранении в растворе ГНС приобретают стержнеобразную форму и склонны к формированию групп с некоторой упорядоченностью (Рис. 8б).

Фотостабильность J_{ag} в составе ГНС. Свободный J_{ag} в растворе интенсивно флуоресцирует, тогда как флуоресценции J_{ag} **DEC** в составе ГНС не

наблюдается. Этот факт может свидетельствовать о переносе электрона от J_{ag} к полупроводнику. Показано, что в спектрах поглощения желатиновых слоев, содержащих ГНС, под действием света в присутствии восстановителя появляется полоса поглощения металлического серебра. Это означает, что в полученных ГНС действительно происходит перенос электрона с J_{ag} на НК (сенсбилизация), что и приводит к появлению металлического серебра, подобно тому, как это происходит в фотографических эмульсиях.

Фотостабильность J_{ag} в составе ГНС значительно выше по сравнению с J_{ag} в свободном состоянии, как установлено при экспонировании светом растворов DEC (рис.9). Такое различие может быть обусловлено тем, что разрушение J_{ag} связано с фотоокислением красителя в возбужденном состоянии, а в составе ГНС возбужденное состояние красителя деградирует значительно быстрее за счет передачи фотоэлектрона на полупроводник. Также при экспонировании раствора с ГНС наблюдается эффект достройки J_{ag} на поверхности НК за счет оставшегося *транс*-мономера.

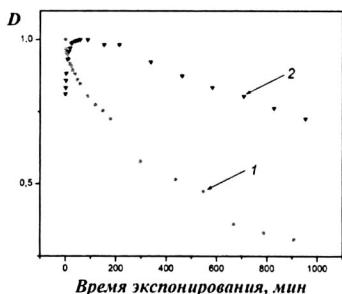


Рис. 9 Зависимости нормированной оптической плотности растворов от времени экспонирования светом ($\lambda > 620$ нм) для свободного J -агрегата в растворе ОМ (1), для J -агрегата в составе ГНС (2).

Влияние концентрации красителя на сборку ГНС. При адсорбции на поверхности микрокристалла, в зависимости от плотности покрытия поверхности кристалла (n – число молекул красителя, приходящееся на НК), возможны различные состояния красителя: плоско расположенный мономер (M_a), мономер, адсорбированный на большое ребро (B_a), адсорбированное состояние J_{ag} [9].

В растворах ОМ мы исследовали адсорбцию при концентрациях DEC $2,5 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$ М ($n=5$; 10; 20, соответственно). Концентрация красителя не влияет на эффективность адсорбции, однако от концентрации зависит соотношение интенсивностей двух новых полос (Рис.10).

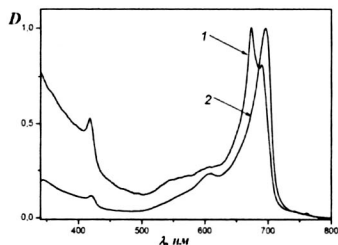


Рис. 10. Нормированные спектры поглощения растворов ОМ ГНС через 6 суток после приготовления, НК синтезированы в двукратном избытке ионов иода: $C_{кр}=2,5 \cdot 10^{-4}$ М (1), $C_{кр}=1 \cdot 10^{-3}$ М (2).

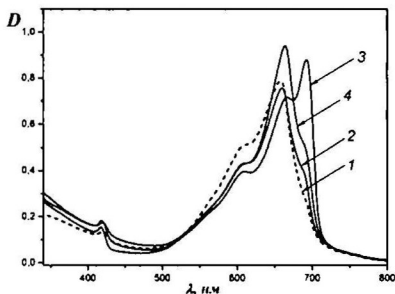


Рис. 11 Спектры поглощения ГНС через сутки после приготовления, $C_{кр} = 1 \cdot 10^{-3} M$, НК AgI синтезированы в избытке ионов иода 1,25 (1), 1,5 (2), 2 (3), 2,5 (4).

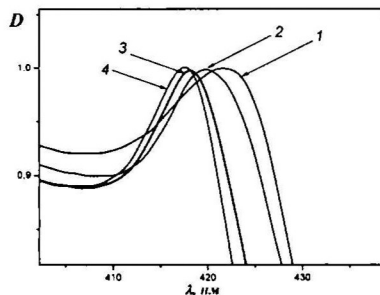


Рис. 12. Нормированные спектры поглощения растворов ОМ НК AgI через 45 мин после приготовления. НК синтезированы в избытках ионов иода 1,25 (1), 1,5 (2), 2 (3), 2,5 (4)

Эти две полосы могут принадлежать адсорбированным J_{ag} с различными структурами, в которых углы сдвига и расстояние между мономерами определяются величиной n . Кроме того, на положение и интенсивность J -полосы может оказывать влияние кристаллографическая природа адсорбирующей поверхности. НК часто обладают ярко выраженными гранями аналогично макрокристаллам [10]. Появление двух полос адсорбированного J_{ag} может быть обусловлено адсорбцией DEC на различных гранях НК AgI.

Влияние избытка ионов, задаваемого при синтезе НК, на сборку ГНС. Установлено, что DEC практически не адсорбируется на НК AgI, синтезированных в избытке ионов Ag^+ , избыток I^- -ионов, напротив, способствует адсорбции. Наиболее эффективно адсорбция происходит в больших избытках - 1,5; 2; 2,5, при этом оптимальным является двукратный избыток иодид-ионов (рис 11).

Рассмотрение влияния избытка ионов на адсорбцию красителя является важным для установления сил, обуславливающих адсорбцию красителя.

Использование для сборки ГНС НК с ионами различного знака на поверхности позволяет исключить возможность формирования таких структур исключительно за счет электростатических взаимодействий. Мы не наблюдали адсорбцию DEC на НК другого состава (CdS, ZnS, CdSe, PbS) как в избытке отрицательных, так и в избытке положительных ионов. Адсорбция может быть результатом Ван-дер-ваальсовых взаимодействий между протяженной сопряженной π -системы в красителе и легкополяризуемым галогенид-ионом кристалла [9]. Отсутствие адсорбции на НК AgI в избытке серебра можно объяснить экранированием ионов иода ионами серебра, однако даже в минимальном избытке серебра адсорбции не происходит.

Следует учесть, что избыток ионов, задаваемый при синтезе, определяет кристаллическую решетку AgI. При осаждении из раствора в избытке Ag^+ -ионов образуется преимущественно $\gamma\text{-AgI}$ с гранецентрированной кубической решеткой типа цинковой обманки, а в избытке I^- – $\beta\text{-AgI}$ с гексагональной кристаллической решеткой типа вюрцита [9].

Из спектров поглощения НК непосредственно перед добавлением мицеллярного раствора красителя видно, что при синтезе НК в малых избытках иода (1,25; 1,5) присутствуют обе фазы AgI – $\beta\text{-AgI}$ (418 нм) и $\gamma\text{-AgI}$ (422 нм) (Рис.12). При увеличении избытка иода содержание НК с гексагональной кристаллической решеткой увеличивается. Таким образом, важную роль при сборке ГНС играет именно кристаллическая решетка НК.

Мы полагаем, что при сборке ГНС в ОМ, адсорбция агрегата на поверхности НК AgI происходит за счет образования химической связи S-Ag. Очевидно, удовлетворительное эпитаксиальное соответствие между кристаллической решеткой $\beta\text{-AgI}$ и геометрией самого красителя и кристалла J_{ag} являются причиной эффективной адсорбции, чего не наблюдается в случае $\gamma\text{-AgI}$.

4.2. Гибридные наноструктуры с НК $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, PbI_2 , CuI

ГНС состава «НК AgI/ J_{ag} », интересна для регистрации информации, но непригодна в качестве элемента для преобразования световой энергии в электрическую. Актуальной задачей становится поиск соединений, которые могли бы выступать в качестве неорганического компонента таких ГНС. Учитывая, что важную роль при сборке ГНС играет кристаллическая решетка НК, в качестве неорганического компонента были выбраны иодиды меди (CuI), свинца (PbI_2) и сульфид серебра (Ag_2S), как соединения, имеющие кристаллическую решетку с параметрами, близкими к параметрам решетки $\beta\text{-AgI}$, на котором эффективно проходит адсорбция DEC.

Синтез ГНС состава «НК Ag_2S /краситель». Синтез НК Ag_2S проводили в ОМ SDS. Для получения ГНС к раствору ОМ SDS с НК Ag_2S ($W=8$) через 30 мин после приготовления добавляли свежеприготовленный раствор ОМ АОТ ($W=26$) с DEC в соотношении 1:1; 1:2 и 1:8. В спектрах смеси растворов ОМ DEC и НК Ag_2S появляется поглощение на 640 нм (Рис. 13, кривая 4).

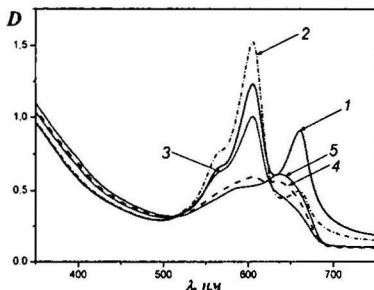


Рис. 13. Спектры поглощения смеси растворов ОМ НК Ag_2S ($W=8$) и DEC ($W=26$) в пропорции 1:1 сразу после приготовления (1), 5 мин (2), 25 мин (3), 55 мин (4), 2 суток (5); $L=10$ мм.

Мы полагаем, что по аналогии с λ_{max} DEC на поверхности НК AgI, новое состояние на Ag_2S принадлежит мономеру в B_a -состоянии. Увеличение

плотности покрытия поверхности НК за счет смешения растворов в соотношении 1:2 ($n=5-6$), 1:8 ($n=16-25$) не приводит к формированию агрегированного состояния красителя. В обоих случаях в результате адсорбции формируется ГНС «НК Ag_2S /мономер DEC».

Синтез ГНС состава «НК CuI/J_{ag} DEC» и «НК $\text{PbI}_2/J_{\text{ag}}$ DEC». НК CuI были синтезированы в ОМ АОТ (Рис.14). Из сопоставления литературных данных со спектрами НК полученными нами можно заключить, что в данном образце присутствуют как НК $\gamma\text{-CuI}$ с кубической структурой (412 и 347 нм) и гексагональная фаза (вюрцит или структура промежуточного типа, 380 нм). После смешения мицеллярных растворов НК CuI и DEC в спектре появляется новая полоса с максимумом 677 нм, которая со временем смещается до 683 нм, принадлежащая адсорбированному на НК CuI J_{ag} (Рис.15). Поведение исследуемой системы схоже с поведением системы « AgI/J_{ag} » – со временем происходит оседание ГНС в гравитационном поле. Центрифугирование раствора позволяет осадить полученные структуры (с некоторыми потерями в процессе декантирования) и диспергировать в гексане.

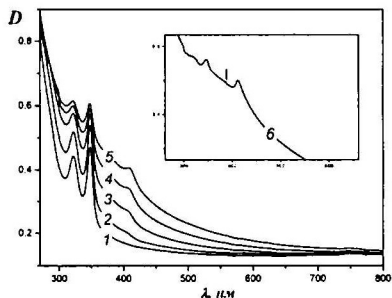


Рис. 14. Спектры поглощения растворов ОМ НК CuI ($W=10$), синтезированных в эквимольном соотношении реагентов, сразу после смешения (1), 5 мин (2), 10 мин (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6); $L=10$ мм.

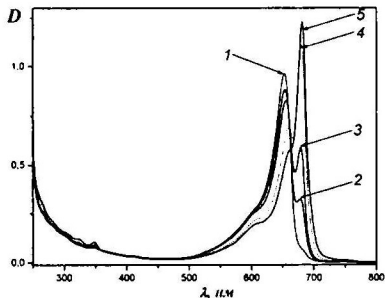


Рис. 15. Спектры поглощения смеси растворов ОМ НК CuI ($W=16$) и DEC ($W=26$) сразу после приготовления (1), 5 мин (2), 30 мин (3), 1 сут (4), 2 сут (5); $L=10$ мм.

В ГНС «НК CuI/J_{ag} DEC» наблюдается тушение флуоресценции J_{ag} , свидетельствующее о процессе переноса электрона с J_{ag} в зону проводимости кристалла.

Появление узкой, батохромно смещенной полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}}=687$ нм, соответствующей адсорбированному J_{ag} , мы также наблюдали при смешении растворов ОМ DEC и НК PbI_2 . Однако, полного перехода J_{ag} в адсорбированное состояние не происходит, что связано с низким содержанием НК PbI_2 , из-за их высокой растворимости ($\lg \text{PP}=8.06$) и как, следствие, нестабильности.

4.3. Факторы, ответственные за сборку ГНС

В таблице 3 сведены результаты экспериментов по сборке ГНС, а также литературные данные. В работе показано, что электростатические взаимодействия между поверхностью НК, заряженной за счет избыточных ионов, и ионным красителем не играют решающей роли при сборке ГНС. Из анализа таблицы следует, что адсорбция **DEC** наблюдается на НК галогенидов (β -AgI, PbI_2 , CuI, AgBr) и частицах с близкими типом и параметрами кристаллической решетки (β -AgI, PbI_2 , CuI, α - Ag_2S).

Таблица 3 Данные о формировании ГНС с использованием НК различного состава и структуры

Соединение	Тип кристаллической решетки	Параметры решетки (Å)	Формирование ГНС
β -AgI	гексагональная	$a=4.6; b=7.5$	$J_{\text{ар}}$ DEC/НК AgI
γ -AgI	кубическая	$a=6.47$	Не формируется
ZnS	кубическая	$a = 5.41$	Не формируется
CdS	кубическая	$a=5.832$	Не формируется
PbS	кубическая	$a=5.9$	Не формируется
CdSe	кубическая	$a=6.05$	Не формируется
α - Ag_2S	Моноклинная	$a=4.23, b=6.91, c=7.87$	мономер DEC/НК Ag_2S
PbI_2	гексагональная	$a=4.557; c=6.979$	$J_{\text{ар}}$ DEC/НК PbI_2
CuI	γ -CuI	$a = 6.082$	$J_{\text{ар}}$ DEC/НК CuI
	кубическая		
	β -CuI	$a = 4.451, c = 7.309$	
AgBr [11]	кубическая	$a = 5.77$	мономер DEC/НК AgBr

Таким образом, адсорбция **DEC** на поверхности НК может обуславливаться и Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием, для которого в состав НК должны входить легкополяризуемые ионы, и химическим, для которого особую роль играют тип и параметры кристаллической решетки НК. Однако среди полученных данных имеются исключения из этих правил, показывающие, что адсорбция красителей на поверхности НК - сложный процесс, на эффективность которого, очевидно, влияют и другие факторы. Этот вывод подтверждается и литературными данными, согласно которым «...можно однозначно утверждать, что до сих пор не существует единой теории, позволяющей прогнозировать селективное взаимодействие органической молекулы с твердой поверхностью хотя бы качественно [12]». Для управления процессом формирования различных ГНС необходимо проведение дальнейших как экспериментальных, так и теоретических исследований.

Выводы

1. На основе исследования поведения J-агрегатов 3,3'-ди-(гамма-сульфопропил)-4,5,4',5'-дибензо-9-этилтиакарбоцианин бетаина (DEC) в растворах обратных мицелл бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ) в диапазоне $W=2\div 50$ предложен новый механизм образования J-агрегатов в мицеллярном растворе и объяснено их поведение во времени. Показано, что основные процессы происходят еще до установления термодинамически равновесного состояния микроэмульсии. Эти процессы включают: (а) образование J-агрегатов в водной макрофазе; (б) дезагрегацию красителя за счет взаимодействия с молекулами АОТ, проникающими в водную макрофазу; (в) инкапсуляцию J-агрегатов обратными мицеллами. Таким образом, в этом случае обратные мицеллы не являются «нанореакторами», поскольку J-агрегаты цианиновых красителей не образуются в обратных мицеллах за счет процесса последовательной агрегации, контролируемой межмицеллярным обменом.

2. Установлено, что размер водного пула обратных мицелл определяет место локализации J-агрегатов. Агрегаты, размер которых меньше размера водного пула, находятся внутри обратных мицелл, остальные J-агрегаты локализованы в органической фазе, где впоследствии укрупняются и седиментируют. В этом смысле мицеллярный раствор можно сравнить с «ситом», с помощью которого можно стабилизировать J-агрегаты заданного размера, величина W при этом определяет верхнюю границу размера J-агрегатов, отбираемых с помощью «мицеллярного сита».

3. Показана возможность использования растворов обратных мицелл АОТ/вода/гексан для сборки гибридных наноструктур состава «нанокристалл AgI/J-агрегат DEC» за счет адсорбции красителя на поверхности нанокристалла. Установлено, что главным фактором, управляющим сборкой гибридных наноструктур состава «нанокристалл AgI/J-агрегат DEC», является избыток ионов, в котором синтезируются нанокристаллы AgI, что свидетельствует о важной роли кристаллической решетки при сборке гибридных наноструктур.

4. В полученных наноструктурах наблюдается «симбиоз» компонентов, который заключается в том, что, с одной стороны, увеличивается фотостабильность J-агрегатов в составе гибридных наноструктур, а с другой стороны, J-агрегат, адсорбированный на нанокристалле, является одновременно стабилизатором размера и сенсibilизатором нанокристалла. Показано, что стабильные гибридные наноструктуры, полученные в растворах обратных мицелл, могут быть выделены из мицеллярного раствора.

5. Показано, что в растворах обратных мицелл могут быть получены гибридные наноструктуры состава «мономер DEC/нанокристалл Ag₂S», «J-агрегат DEC/нанокристалл CuI», «J-агрегат DEC/нанокристалл PbI₂», в то время как использование в качестве неорганического компонента нанокристаллов CdS, ZnS, CdSe, PbS не приводит к формированию гибридных наноструктур.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи

1. Николенко Л.М., Николаева Т.М., Бричкин С.Б. Гибридные наноструктуры AgI/J-агрегат красителя в растворах обратных мицелл. // Сборник статей XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик. 2007., выпуск №1, с. 487-490

2. Бричкин С. Б., Спирин М. Г., Николенко Л. М., Николенко Д. Ю., Гак В. Ю., Иванчихина А. В., Разумов В. Ф.. Применение обратных мицелл для синтеза наночастиц. // Хим. Выс.энергий. 2008. Т. 42. № 4. С.14-20.

3. Николенко Л.М., Бричкин С.Б., Николаева Т.М., Разумов В.Ф. Самосборка гибридных наноструктур «полупроводник/J-агрегат органического красителя» в обратных мицеллах АОТ/вода/гексан.// Российские нанотехнологии. Том 4, №1– 2, 2009.

4. Nikolenko L.M.; Ivanchihina A.V.; Brichkin S.B; Razumov V. F. Ternary AOT/water/hexane systems as “micellar sieves” for cyanine dye J-aggregates. // Journal of Colloid and Interface Science, 2009

Тезисы

1.Николенко Л.М., Николаева Т.М., Бричкин С.Б. // Тезисы XXIV школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике, Московская область пансионат «Березки» 2006, С. 80.

2. Иванчихина А.В, Николенко Л.М., Николаева Т.М., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Тезисы XVIII Симпозиума «Современная химическая физика», Туапсе 2006, С.268-269.

3. Гак В. Ю., Бричкин С. Б., Николенко Л. М. Разумов В. Ф.// Тезисы XVIII Симпозиума «Современная химическая физика», Туапсе 2006, С.134-135

4. Николенко Л.М., Николаева Т.М., Бричкин С.Б. // Тезисы XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик. 2007, С.169

5. Николенко Л.М., Бричкин С.Б., Любимова Г.Н., Разумов В.Ф.// Тезисы симпозиума «Нанопотоника», Черноголовка 2007, С.136.

6. Гак В. Ю., Николенко Л. М., Бричкин С. Б., Разумов В. Ф. // Тезисы симпозиума «Нанопотоника», Черноголовка 2007, С.64.

7. Николенко Л. М., Бричкин С. Б., Разумов В. Ф.// Тезисы XIX Симпозиума «Современная химическая физика», Туапсе 2007, С.132.

8. Николенко Л. М., Иванчихина А. В., Бричкин С. Б., Разумов В. Ф. Система АОТвода/гексан как «мицеллярное сито» для наноразмерных J-агрегатов цианинового красителя // Тезисы XX Симпозиума «Современная химическая физика», Туапсе 2008.

9. Гак В. Ю., Николенко Л. М., Бричкин С. Б., Разумов В. Ф. Динамика люминесценции наночастиц халькогенидов кадмия и J-агрегатов красителя в обратных мицеллах АОТ. // Тезисы XX Симпозиума «Современная химическая физика», Туапсе 2008.

10. Ivanchihina A. V., Nikolenko L. M., Brichkin S. B., Razumov V. F.

Investigation of supramolecular cyanine dye J –aggregates in hexane/AOT/water reversed micelles . // International Summer School “Supramolecular systems in Chemistry and Biology”, Russia, Tuapse, Avtotranspotnik Rossiji, September 28–October 2, 2008. Book of abstracts. Tuapse, 2008. P. 64.

11. Nikolenko L. M., Brichkin S. B., Razumov V. F.. Using of reverse micelle solutions for self-assembly of hybrid structure “cyanine dye J-aggregate/nanocrystal. // International Summer School “Supramolecular systems in Chemistry and Biology”, Russia, Tuapse, Avtotranspotnik Rossiji, September 28–October 2, 2008. Book of abstracts. Tuapse, 2008. P. 105.

12. Бричкин С.Б., Спирин М.Г., Николенько Л.М., Иванчихина А.В., Разумов В.Ф. Возможности метода мицеллярного синтеза для получения наночастиц различного состава. // Международный форум по нанотехнологиям. 3-5 декабря 2008 года. Сборник тезисов докладов. Т.1. С. 140.

13. Ivanchikhina A. V., Nikolenko L.M. AOT/water/hexane reverse micelles as “micellar sieves” for cyanine dye J-aggregates. // International conference “Organic Nanophotonics” June 21-28, 2009. St-Petersburg. Book of abstracts, P.167.

Цитируемая литература

1. Busse G., Frederichs B., Petrov N. Kh., Techert S. Structure determination of thiacyanine dye J-aggregates in thin films: Comparison between spectroscopy and wide angle X-ray scattering // Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, V.6. N.13. P. 3309 – 3314.

2. S.B. Brichkin, M.A. Kurandina, T.M. Nikolaeva, V.F. Razumov. Effects of Surfactants on the Spectral Properties of Carbocyanine Dyes in Solutions. // High. Energy. Chem., 2004, V.38. N.6. P.373-380

3. Mandal A. K., Pal M. K. Strong fluorescence emissions by H-aggregates of the dye thiacyanine in the presence of the surfactant aerosol-OT // Chem. Phys., 2000, V. 253. N.1. P. 115-124

4. Mukherjee K., Mukherjee D. C., Moulik S. P. Thermodynamics of Micellization of Aerosol OT in Binary Mixtures of Water, Formamide, Ethylene Glycol, and Dioxane // J. Phys. Chem., 1994, V.98. N.17. P.4713–4718

5. Castriciano M. A., Romeo A., Villari V., Micali N., Scolaro L. M. Nanosized Porphyrin J-Aggregates in Water/AOT/Decane Microemulsions // J. Phys. Chem. B, 2004, V.108. N.26. P.9054-9059

6. Zhang Z.-y., Liu C.-y. Photochemistry of a cyanine dye in reversed micelles // J. Photochem. Photobiol.A: Chemistry, 2000, V.130. N.2-3. P.139–143

7. C.-Y. Liu, Z.-Y. Zhang, C. Y. Wang, J. Influence of Surfactants on Behavior of Dyes in Reversed Micelles Containing AgCl Nanoparticles // Imag. Sci. Technol., 1999, V.43, N.5; P.492-497

8. Tatikolov A.S., Costa S.M.B. Effects of normal and reverse micellar environment on the spectral properties, isomerization and aggregation of a hydrophilic cyanine dye // Chem. Phys. Lett., 2001, V.346. N.3-4, P.233-240.

9. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.:Химия, 1980. 672 с.
10. Хайрутдинов Р.Ф. Физико-химия нанокристаллических полупроводниковых материалов // Колл. Журн., 1997, Т.59. N.5. С. 581-595
11. Бричкин С.Б., Осипова М.А., Николаева Т.М., Разумов В.Ф. Гибридная наносистема нанокристалл AgHal-краситель в обратных мицеллах АОТ // Химия высоких энергий., 2005, Т.39. N.6. С.442-448.
12. Куприн В.П., Щербаков А.Б. Адсорбция органических соединений на твердой поверхности. Наукова думка, 1996. 161 с.

Для заметок

Заказ № 74-и/09/09 Подписано в печать 19.09.2009 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru

